

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297907

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
C22C 19/07  
C22C 38/00  
H01F 1/053  
H02K 33/18

(21)Application number : 2000-113685

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 14.04.2000

(72)Inventor : FUJIMORI NOBUHIKO  
KAWADA TSUNEHIRO

(54) R-T-B SINTERED MAGNET, RING MAGNET AND VOICE COIL MOTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an R-T-B sintered magnet which is manufactured by the use of R-T-B sintered magnet alloy powder through a reduction diffusion method, inexpensive, and high in performance, a ring magnet and a voice coil motor.

SOLUTION: An R-T-B sintered magnet contains an R2T14B intermetallic compound (R denotes one or more rare earth elements, including Y; and T is Fe or Fe and Co) as a main phase, is below 0.02 wt.% (not zero) in avoidable Ca content, and provided with a main phase crystal grain part which resides through a rare earth rich phase, containing at least two or more parts that are a core part and a surface both formed of main phase crystal grains, where the main phase crystal grains of the surface are 0.5 to 50 nm in average crystal grain diameter.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USP 10)**

3(1311)(3)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-297907

(P2001-297907A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B 5 E 0 4 0
C 2 2 C 19/07		C 2 2 C 19/07	E 5 H 6 3 3
38/00	3 0 3	38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053		H 0 2 K 33/18	B
H 0 2 K 33/18		H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-113685(P2000-113685)

(22) 出願日 平成12年4月14日 (2000. 4. 14)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 藤森 信彦

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 川田 常宏

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

Fターム(参考) 5E040 AA04 AA19 BD01 CA01 NN01

NN06 NN14 NN15

5H633 BB02 GG03 GG06 GG08 HH02

HH05 HH09 HH11 HH12 HH13

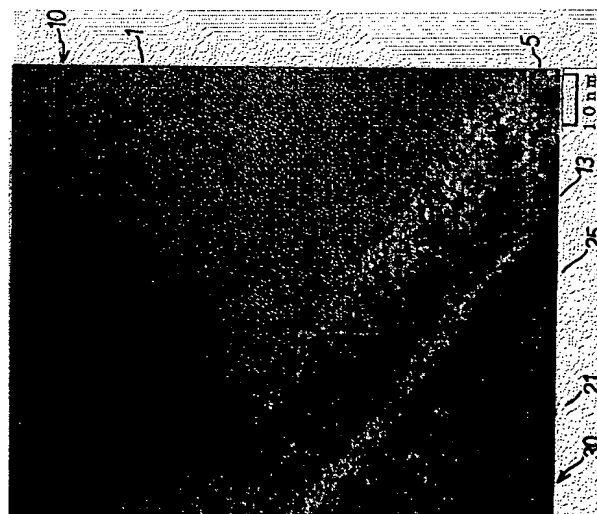
HH14

(54) 【発明の名称】 R-T-B系焼結磁石、リング磁石およびボイスコイルモータ

(57) 【要約】

【課題】 還元拡散法によるR-T-B系焼結磁石用合金粉末を用いて製造された安価でかつ高性能のR-T-B系焼結磁石、リング磁石およびボイスコイルモータを提供する。

【解決手段】  $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物 (RはYを含む希土類元素の1種または2種以上であり、TはFeまたはFeとCoである) を主相とするR-T-B系焼結磁石であって、不可避に含有されるCa量が0.02重量%未満 (0を含まず) であり、希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分が芯部および表層部の少なくとも2個以上の主相結晶粒からなるものを含むとともに前記表層部の主相結晶粒の平均結晶粒径が0.5~50nmであるR-T-B系焼結磁石。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $R_2T_{14}B$  型金属間化合物（ $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である）を主相とする  $R-T-B$  系統結磁石であって、

不可避に含有される  $Ca$  量が 0.02 重量% 未満（0 を含まず）であり、希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分が芯部および表層部の少なくとも 2 個以上の主相結晶粒からなるものを含むとともに前記表層部の主相結晶粒の平均結晶粒径が 0.5~50nm であることを特徴とする  $R-T-B$  系統結磁石。

【請求項 2】 希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分を 1 個とカウントしたとき、前記の芯部および表層部からなる主相結晶粒部分の占める個数比率が 100 個の主相結晶粒部分あたり 50% 未満である請求項 1 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 3】 重量% で、主要成分が  $R: 27\sim 33\%$ 、 $B: 0.8\sim 1.5\%$ 、 $M: 0.01\sim 1\%$ （ $M$  は  $Al$ 、 $Ga$ 、 $Nb$ 、 $Cu$  の 1 種または 2 種以上）、残部  $T$  からなり、不可避に含有される酸素量が 0.6% 未満、炭素量が 0.2% 以下および密度が  $7.53g/cm^3$  以上であって、 $20^\circ C$  における角型比 ( $H_k/iH_c$ ) が 95% 以上、最大エネルギー積 ( $BH$ )  $max$  が  $302.5kJ/m^3$  (38MGOe) 以上である請求項 1 または 2 に記載の  $R-T-B$  系統結磁石。

【請求項 4】  $R_2T_{14}B$  型金属間化合物（ $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である）を主相とする  $R-T-B$  系統結磁石からなるリング磁石であって、不可避に含有される  $Ca$  量が 0.02 重量% 未満（0 を含まず）であり、希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分が芯部および表層部の少なくとも 2 個以上の主相結晶粒からなるものを含むとともに前記表層部の主相結晶粒の平均結晶粒径が 0.5~50nm であることを特徴とするリング磁石。

【請求項 5】  $R_2T_{14}B$  型金属間化合物（ $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である）を主相とする  $R-T-B$  系統結磁石を用いたボイスコイルモータであって、前記焼結磁石は不可避に含有される  $Ca$  量が 0.02 重量% 未満（0 を含まず）であるとともに希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分が芯部および表層部の少なくとも 2 個以上の主相結晶粒からなるものを含み、かつ前記表層部の主相結晶粒の平均結晶粒径が 0.5~50nm であることを特徴とするボイスコイルモータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、還元拡散法による  $R-T-B$  系統結磁石用合金粉末（ $R$  は  $Y$  を含む希土類元素のうちの 1 種または 2 種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である）を用いて製造された安価でかつ高

性能の  $R-T-B$  系希土類焼結磁石、リング磁石およびボイスコイルモータに関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $Nd$ 、 $Dy$  または  $Pr$  等の資源的に比較的豊富な希土類元素、 $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  および  $B$  を主要成分とする  $R-T-B$  系統結磁石は、従来にない高い磁気特性を有することから年々需要が増え、現状では希土類磁石市場の大半を占めるようになった。この需要増に伴い、 $R-T-B$  系統結磁石の原価低減が進み、より安価で高性能のものが要求されてきている。

【0003】  $R-T-B$  系統結磁石は  $R-T-B$  系統結磁石組成に調整した合金粉末を圧縮成形、焼結、熱処理および表面処理して製造される。 $R-T-B$  系合金粉末として主に  $R-T-B$  系溶製合金（ストリップキャスト合金または高周波溶解/鋳造合金等）の粉碎粉末が用いられている。他方、安価な  $R-T-B$  系合金粉末として、希土類酸化物、 $Fe-B$ （ $Fe-Co-B$ ）合金粉末、 $Fe$  粉末および還元剤である金属  $Ca$  を適量比率で配合し混合後、不活性ガス雰囲気中で加熱することにより、 $Ca$  還元/拡散反応を行い、その後室温まで冷却する。続いて、洗浄および真空（加熱）乾燥する工程：還元/拡散法（Reduction/Diffusion 法）により作製される合金粉末（以下、これを  $R/D$  粉末という）がある。

【0004】 しかし、溶製合金粉末を用いて作製した  $R-T-B$  系統結磁石に比べて、 $R/D$  粉末を用いて作製した  $R-T-B$  系統結磁石は角型比および保磁力  $iH_c$  等の磁気特性が低いという問題がある。これは不可避に  $CaO$ 、酸素および炭素等を多量に含むためと判断される。前記不可避不純物を低減するために、 $Ca$  還元/拡散反応後の反応生成塊を洗浄液（水等）中に投入し、 $CaO$  等の反応副生成物を洗浄液中に効率よく抽出し洗い流す種々の工夫が施されている。また、 $R/D$  反応主生成物中に介在する反応副生成物を洗浄液中に抽出し易くするために機械的な粉碎を加えたり、あるいは洗浄時間を延長すると、洗浄中に酸化が進行したり、あるいは乾燥時の真空または不活性ガス雰囲気から大気に曝露した時点で酸化が顕著に進行するという問題がある。

【0005】 上記問題の対策として、特開昭 63-310905 号公報では、低酸素、低  $Ca$  の  $R-T-B$  系  $R/D$  粉末を得る製造方法として、 $Ca$  還元/拡散反応後の反応生成物の水洗においてインヒビター（腐食抑制剤）を  $10^{-3}\sim 10^{-2}g/l$  添加した水を用いて水洗、脱水および真空乾燥する方法を開示している。しかしこの製造方法を採用した場合でも、工業生産上  $R-T-B$  系  $R/D$  粉末の  $Ca$  含有量はせいぜい 0.05~0.1 重量% 程度までの低減が限界であることが本発明者らの検討からわかった。このため、前記  $R/D$  粉末のみを用いて  $R-T-B$  系統結磁石を作製した場合、 $R-T-B$  系溶製合金粉末（ $Ca$  含有量：ほぼ 0 ppm）を用いて作製した  $R-T-B$  系統結磁石と比較すると  $Ca$  含有量は非常に高くな

る。同時に、角型比 ( $H_k/iH_c$ ) が劣化して耐熱性の用途に適用できないという問題がある。 $H_k$ は $4\pi I-H$ 減磁曲線において、 $4\pi I$  (磁化の強さ) が0.9Brになる位置の  $H$  (磁界の強さ) 軸の読値である。Brは残留磁束密度である。前記問題は従来のR-T-B系統結磁石用のR/D合金粉末を所定量 (例えば10~100重量%) 配合して作製したR-T-B系統結磁石に共通する。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の課題は、還元拡散法によるR-T-B系統結磁石用合金粉末 (RはYを含む希土類元素のうちの1種または2種以上であり、TはFeまたはFeとCoである) を用いて製造された安価でかつ高性能のR-T-B系統結磁石、リング磁石およびボイスコイルモータを提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明は、 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物 (RはYを含む希土類元素の1種または2種以上であり、TはFeまたはFeとCoである) を主相とするR-T-B系統結磁石であって、不可避に含有されるCa量が0.02重量%未満 (0を含まず) であり、希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分が芯部および表層部の少なくとも2個以上の主相結晶粒からなるものを含むとともに前記表層部の主相結晶粒の平均結晶粒径が0.5~50nmであるR-T-B系統結磁石である。前記Ca含有量を有するとともに主相結晶粒部分が芯部および表層部の少なくとも2個以上の主相結晶粒からなる場合に、上記従来の還元拡散法によるR-T-B系統結磁石用合金粉末を用いた場合に比べて角型比 ( $H_k/iH_c$ )、保磁力  $iH_c$  等を顕著に向上することができる。また、前記焼結磁石において、希土類リッチ相を介して存在する主相結晶粒部分を1個とカウントしたとき、前記の芯部および表層部からなる主相結晶粒部分の占める個数比率が100個の主相結晶粒部分において50%未満である場合に、上記従来の還元拡散法によるR-T-B系統結磁石用合金粉末を用いた場合に比べて角型比 ( $H_k/iH_c$ )、保磁力  $iH_c$  等を顕著に向上したR-T-B系統結磁石が得られる。また、前記焼結磁石は、重量%で、主要成分組成がR: 27~33%、B: 0.8~1.5%、M: 0.01~1% (MはAl、Ga、Nb、Cuの1種または2種以上)、残部Tからなり、不可避に含有される酸素量が0.6%未満、炭素量が0.2%以下および密度が7.53g/cm<sup>3</sup>以上のときに、20℃における角型比 ( $H_k/iH_c$ ) が95%以上、最大エネルギー積 (BH)<sub>max</sub>が302.5 kJ/m<sup>3</sup> (38MGOe) 以上になり、好ましい。

【0008】本発明の焼結磁石の製造に際し、成形体に必須に行う真空加熱条件について以下に説明する。まず、還元拡散法により製造されたR-T-B系統結磁石用合金粉末を所定粒径に粉碎後、磁場中成形して成形体を得る。次に、成形体を133~1.2×10<sup>-3</sup> Pa (1×10<sup>0</sup>

~9×10<sup>-6</sup> Torr) の真空中で850~1050℃に加熱する脱Caのための熱処理を行う。特に、前記成形体に133~1.2×10<sup>-3</sup> Pa (1×10<sup>0</sup>~9×10<sup>-6</sup> Torr) の真空中で550~650℃に加熱する1段目の真空加熱処理と、続いて133~1.2×10<sup>-3</sup> Pa (1×10<sup>0</sup>~9×10<sup>-6</sup> Torr) の真空中で850~1050℃に加熱する2段目の真空加熱処理とを行うことにより、脱Caが顕著になるとともに酸素量が低減されるので好ましい。真空加熱処理条件は、1段目の真空加熱処理の場合、133~1.2×10<sup>-3</sup> Pa (1×10<sup>0</sup>~9×10<sup>-6</sup> Torr) の真空度でかつ850~1050℃の加熱温度を選択することが脱Caのために好ましい。この真空加熱処理で除去されるCaは金属Caの状態が存在する分と考えられる。すなわち、1段目の真空加熱処理の加熱温度は金属Caの融点 (851℃) 以上がよく、かつ焼結温度より低い1050℃以下が好ましい。1050℃超では焼結による緻密化が急激に進んで脱Caが困難なためである。さらに好ましい1段目の真空加熱処理温度の範囲は900~1000℃である。1段目の真空加熱処理の加熱時間は0.5~5時間が好ましい。0.5時間未満では脱Caが十分に行われず、5時間超では脱Ca反応が飽和しかつ熱処理コストが増大する。真空度は工業生産上133~1.2×10<sup>-3</sup> Pa (1×10<sup>0</sup>~9×10<sup>-6</sup> Torr) であれば脱Caを実現するのに十分である。133Pa (1×10<sup>0</sup> Torr) 未満では脱Caが困難であり、1.2×10<sup>-3</sup> Pa (9×10<sup>-6</sup> Torr) 超の高真空の採用は実用性に乏しい。2段目の真空加熱処理の場合、1段目の真空加熱処理条件として133~1.2×10<sup>-3</sup> Pa (1×10<sup>0</sup>~9×10<sup>-6</sup> Torr) の真空中でかつ550~650℃の加熱条件を採用することが酸素量の低減の点から特に好ましい。これは、反応副生成物であるCa(OH)<sub>2</sub>がCaOとH<sub>2</sub>Oに分離する温度が580℃付近であることと相関があると判断される。本発明者らの検討から、約580℃で脱水化するように1段目の真空加熱処理の条件を設定すると脱Ca時の酸化が抑えられて酸素量を低減できることがわかった。550℃未満では脱水化が不十分であり、650℃超では反応副生成物の熱分解に起因する酸化が顕著になる傾向が認められた。1段目の真空加熱処理の加熱保持は0.5~5時間がよい。2段目の真空加熱処理条件の限定理由は上記と同様である。

【0009】本発明のR-T-B系統結磁石の組成限定理由を以下に説明する。以下、単に%と記しているのは重量%である。R量は27~33%が好ましい。R量が27%未満では実用に耐える  $iH_c$  の実現が困難であり、33%超ではBrが大きく低下する。実用上RとしてNd, Dy, Prの少なくとも1種を含むように選択される。B量は0.8~1.5%が好ましく、0.9~1.2%がより好ましい。B量が0.8%未満では実用に耐える  $iH_c$  の実現が困難であり、1.5%超ではBrが大きく低下する。Nb量は0.01~1%が好ましい。Nb量が0.01%未満では焼結時の結晶粒粗大化に対する抑制効果が得られず、1%超ではBrが

大きく低下する。Al量は0.01~1%が好ましい。Al量が0.01%未満ではiHcの向上効果が得られず、1%超ではBrが大きく低下する。Ga量は0.01~1%が好ましい。Ga量が0.01%未満ではiHcの向上効果が得られず、1%超ではBrが大きく低下する。Cu量は0.01~1%が好ましい。Cuの微量添加はiHcの向上をもたらすが、0.01%未満では効果が認められず、1%超ではiHcの向上効果が飽和する。Co量は0.3~5%が好ましい。Co量が0.3%未満ではキュリー点および耐蝕性の向上効果が得られず、5%超ではBr、iHcが大きく低下する。回転機またはボイスコイルモータ等の耐熱用途に耐えるR-T-B系統結磁石、リング磁石を実現するために、不可避に含有される酸素量は0.6%未満が好ましく、0.4%以下がより好ましく、0.2%未満が特に好ましい。さらに、酸素量を0.3%以下に低減したとき、R含有量は、好ましくは28~32%、より好ましくは29~31%とすることがよい。炭素量の増加により希土類炭化物が増加して磁気特性が低下するので、炭素量は、好ましくは0.2%以下、より好ましくは0.1%以下がよい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に係わる真空熱処理条件以外の好ましい製造条件について説明する。主要成分がR(Nd、Dy):30%、B:1.0%、Al:0.03%、残部Feとなるように、純度99.9%以上の(Nd、Dy)酸化物粉末、Fe-B粉末、粒径 $106\mu\text{m}$ 以下のFe粉末および前記希土類酸化物を化学反応式上100%還元するのに要する量(化学量論的必要量)の1.0倍の金属Caをそれぞれ秤量後、それらを混合する。還元剤はCaに限定されず、Mg、CaH<sub>2</sub>またはMgH<sub>2</sub>が有用である。化学量論的必要量は0.5~2倍が好ましい。化学量論的必要量が0.5倍未満では工業生産上有益な還元/拡散反応が行えず、2倍超では残留する還元剤の量が増大して磁気特性が大きく低下する。次に、混合物をR/D反応炉に入炉後、アルゴン雰囲気中で1000~1300℃×1~10時間加熱するR/D反応を行い、その後室温まで冷却する。R/D反応の加熱条件が1000℃×1時間未満では工業生産上有益なR/D反応が実現されず、1300℃×10時間超ではR/D反応が飽和する。次に、得られたR/D反応生成物を数mmの粒径に粗粉碎後、洗浄する。洗浄により、R/D反応副生成物である未反応の金属Ca、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>またはCaCO<sub>3</sub>等を洗浄液中に抽出して洗浄液とともに洗い流す。例えば洗浄液として、水をベースにして特開昭63-310905号公報に記載のインヒビター等(水溶性防錆剤等)を $5\times 10^{-3}\text{g/l}$ 添加した洗浄液を用いると洗浄中または洗浄後の酸化抑制効果を得ることができる。洗浄後に脱水し、続いて工業用アルコール(イソプロピルアルコール等)中に浸漬する。その後脱溶媒し、続いて $13.3\sim 1.2\times 10^{-3}\text{Pa}$ ( $10^{-1}\sim 9\times 10^{-6}\text{Torr}$ )の真空中で乾燥してR-T-B系統結磁石用のR/D粉末が得られる。次にR/D粉末を不活性ガ

ス雰囲気中で平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ に微粉碎する。次いで、酸化の進行を抑えた条件で磁場中成形後、前記の真空加熱処理を施す。続いて、焼結、熱処理および表面処理を行うことにより本発明の焼結磁石が得られる。表面処理は電解Niめっきまたは無電解Niめっき等の公知の表面処理を適用する。

【0011】以下、実施例により本発明を説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。

- (実施例1)母原料としていずれも純度99.9%以上のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeB、Ga<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>、Fe粉末(篩分粒径 $106\mu\text{m}$ 以下のFe粉末)を、表1の主要成分組成になるようにそれぞれ適量ずつ秤量後、さらに金属Ca粒(平均粒径数mm)を前記酸化物の還元に必要な化学量論的必要量の1.0倍に秤量した。次に、秤量した各々を混合機に投入して混合した。次に、混合物をR/D反応炉に入炉後、アルゴン雰囲気中で1100℃×4時間加熱してR/D反応を行った後、室温まで冷却した。次に、洗浄液中にR/D反応生成物塊を投入して所定時間洗浄後、脱水した。続いて室温、約6.7Pa(0.05Torr)の真空中で乾燥して、R-Fe-B系R/D粗粉を得た。次にR/D粗粉を $32\mu\text{m}$ 以下の篩分後、窒素ガスを粉砕媒体とするジェットミルにより平均粒径 $4\mu\text{m}$ に微粉碎した。この微粉の組成は、重量%で、主要成分がNd:23.77%、Pr:6.03%、Dy:2.28%、B:1.10%、Ga:0.12%、残部Feであり、不可避不純物としてCa:0.122%、O:0.550%、C:0.083%を含んでいた。次に、前記微粉を印加磁場強度636.6kA/m(8kOe)、成形圧 $1.6\times 10^8\text{Pa}$ ( $1.6\text{トン/cm}^2$ )で横磁場成形した。次いで、成形体に約 $6.7\times 10^{-4}\text{Pa}$ ( $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ )の真空中で1000℃×1時間の真空加熱処理を施した。続いて約 $1.3\times 10^{-2}\text{Pa}$ ( $1\times 10^{-4}\text{Torr}$ )の真空中で1080℃×2時間の焼結を行った。続いて、アルゴン雰囲気中で900℃×1時間と550℃×1時間の熱処理を行った。熱処理後の焼結体の分析値を表1に、また室温(20℃)で測定した磁気特性を表2に示す。次に、焼結体を所定寸法に加工後、バレル研磨を行った。続いてめっき前処理を施した後、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ の電解Niめっきを被覆した。この焼結磁石は実用に耐える良好な耐食性を有していた。
- (比較例1)実施例1の成形体をそのまま、実施例1の真空加熱処理を行わずに焼結した以外は実施例1と同様にして焼結磁石を作製した。この焼結体の分析値および磁気特性の測定結果をそれぞれ表1、2に示す。表1、2における実施例1と比較例1との比較から、前記の約 $6.7\times 10^{-4}\text{Pa}$ ( $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ )の真空中で1000℃×1時間の真空加熱処理を行った後焼結した実施例1の焼結磁石ではCa含有量が顕著に減少しており、酸素量も低いことがわかる。また、比較例1に比べて、実施例1の焼結磁石は密度、Br、iHc、(BH)<sub>max</sub>および角型比(Hk/iHc)がいずれも高いことがわかる。

【0012】

【表1】

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	B (wt%)	Ga (wt%)	Ca (wt%)	C (wt%)	O (wt%)	Fe (wt%)
実施例1	23.70	6.00	2.28	1.10	0.12	0.012	0.073	0.540	bal.
実施例2	23.70	6.00	2.28	1.10	0.12	0.011	0.072	0.500	
実施例3	19.57	5.33	4.96	0.88	0.08	0.011	0.075	0.198	
比較例1	23.72	6.01	2.28	1.10	0.12	0.040	0.080	0.570	
比較例2	23.71	6.00	2.28	1.10	0.12	0.042	0.081	0.580	
比較例3	19.57	5.34	4.96	0.88	0.08	0.042	0.077	0.350	

【0013】

10 【表2】

	密度 (g/cc)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGoe)	Hk/iHc (%)
実施例1	7.54	12.7	17.8	38.3	95.6
実施例2	7.55	—	—	—	—
実施例3	7.63	12.6	23.7	38.6	96.7
比較例1	7.52	12.6	17.0	37.6	85.0
比較例2	7.52	—	—	—	—
比較例3	7.58	12.4	20.0	35.6	87.0

【0014】（実施例2）実施例1で作製した微粉碎粉を用いて、所定の成形装置においてラジアル異方性磁場を印加しながら圧縮成形して、ラジアル異方性を付与した成形体を作製した。続いて、成形体を約 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) の真空中で $600^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱後、さらに約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) の真空中で $1000^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱する2段の真空加熱処理を行った。その後、約 $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ( $1 \times 10^{-4}$  Torr) の真空中で $1080^\circ\text{C} \times 2$ 時間の焼結を行った後、室温まで冷却した。次に、前記焼結体にアルゴン雰囲気中で $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間と $550^\circ\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を各1回行った。表1に熱処理後の焼結体の分析値を、表2に密度を示す。次に、焼結肌がなくなるまで加工後、エポキシ樹脂コーティング（平均膜厚 $10 \mu\text{m}$ ）を施して、外径30mm、内径24mm、軸方向長さ10mmのラジアル異方性を有する焼結リング磁石を作製した。次に、室温の大気中でこのリング磁石の磁気特性が飽和する条件で外周面の周方向に対称4極着磁を施した後、総磁束量を測定した。その結果、回転機として有用な高い総磁束量が得られた。

（比較例2）実施例1で作製したラジアル異方性を有する成形体をそのまま $1080^\circ\text{C} \times 2$ 時間焼結後、室温まで冷却した。以降は実施例2と同様にしてラジアル異方性を有する焼結リング磁石を作製し、評価した。表1に焼結体の分析値を、表2に密度を示す。また、実施例2と同様にして総磁束量を測定した結果、総磁束量は実施例2の焼結リング磁石に比べて8%低かった。不純物として含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が脱水されて $\text{CaO}$ になる温度が約 $600^\circ\text{C}$ であるので、実施例2のリング磁石が実施例1の焼結磁石に比べて酸素量が低減されているのは、前記 $600^\circ\text{C} \times 1$ 時間の1段目の真空加熱処理によって脱離した $\text{H}_2\text{O}$ に

よる磁粉の酸化が抑制された効果と判断される。

【0015】（実施例3）重量%で主要成分がNd:19.57%、Pr:5.33%、Dy:4.96%、B:0.88%、Ga:0.08%、残部FeのR/D粉末になるように母原料および金属Ca（化学量論的必要量の1.1倍）を適量比率で秤量し、混合した以外は実施例1と同様にしてR/D反応、洗浄および乾燥を行った。得られたR/D粗粉を用いて窒素ガスを粉碎媒体としてジェットミル微粉碎し、平均粒径 $3.3 \mu\text{m}$ の微粉を得た。次に、前記微粉を大気に触れさせずにジェットミルの微粉排出口に設置した鉱物油（商品名：出光興産製出光スーパージMPA-30）中に直接回収してスラリー化した。次に、このスラリーを用いて、印加磁場強度 $795.8 \text{ kA/m}$  ( $10 \text{ kOe}$ )、成形圧力 $7.8 \times 10^7$  Pa ( $0.8 \text{ トン/cm}^2$ ) の条件で横磁場湿式成形を行い、略扁平扇形状の成形体を得た。次に、成形体を真空加熱炉に投入後、約 $6.7 \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-2}$  Torr) の真空中で $200^\circ\text{C} \times 2$ 時間加熱する脱油処理を施した。引き続き約 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) の真空中で $600^\circ\text{C} \times 1$ 時間の1段目の真空加熱処理を行った。続いて約 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) の真空中で $1000^\circ\text{C} \times 1$ 時間の2段目の真空加熱処理を施した。続いて、約 $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ( $1 \times 10^{-4}$  Torr) の真空中で $1070^\circ\text{C} \times 3$ 時間加熱後室温まで冷却して焼結体を得た。次に、所定形状に加工後、アルゴン雰囲気中で $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間と $550^\circ\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を各1回施し、室温まで冷却した。次に、バレル研磨を行い、その後めっき前処理を行った。続いて電解Niめっき（平均膜厚 $10 \mu\text{m}$ ）を被覆して本発明の焼結磁石を得た。表1に前記焼結体の分析値を、表2に磁気特性および密度を示す。次に、作製した一対の扁平な扇形状焼結磁石22, 22（厚み $t_m = 4 \text{ mm}$ ）を、磁気特性が

飽和する条件で着磁後、磁気空隙40を介して強磁性体製のヨーク23, 25の表面に各々接着して図4のボイスコイルモータ20を作製した。次に、ボイスコイルモータ20の磁気空隙40において、 $(tg/2)$ でかつ空隙磁束密度がピーク値を示す点Pの空隙磁束密度を測定したところ、ボイスコイルモータとして有用な空隙磁束密度が得られた。

(比較例3) 実施例3で作製した略扁平扇形状の成形体をそのまま約 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )の真空中で $1070^\circ\text{C} \times 3$ 時間加熱後室温まで冷却して焼結体を得た。以降は実施例3と同様にして扁平扇形状焼結磁石(厚み $t_m = 4 \text{ mm}$ )を作製した。この比較例の焼結磁石を、実施例3の扁平扇形状焼結磁石22, 22に替えて図4のボイスコイルモータ50に組み込んだ。次に、このボイスコイルモータにおいて、 $(tg/2)$ でかつ空隙磁束密度がピーク値を示す位置の空隙磁束密度を測定した。その結果、実施例3のボイスコイルモータに比べて空隙磁束密度のピーク値が5%低かった。実施例3と比較例3の比較から、酸化の進行を阻止できる低酸素プロセス(湿式成形プロセス)および前記真空加熱処理を施すことにより、酸素量がさらに低減されて $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型金属間化合物(主相)に相当する高密度になり、さらにボイスコイルモータの空隙磁束密度を向上できることがわかる。実施例3では鉱物油を用いた場合を記載したが、合成油または植物油を用いてもよい。あるいは鉱物油と合成油、合成油と植物油、鉱物油と合成油と植物油との混合物を用いてもよい。実施例3に記載の湿式成形プロセスと前記真空加熱処理とを併用することにより、重量%で、 $\text{R}/\text{D}$ 合金粉末を100%配合してなる $\text{R}-\text{T}-\text{B}$ 系焼結磁石の酸素量を0.2%未満、 $\text{Ca}$ 含有量を0.02%未満(0を含まず)、炭素含有量を0.1%以下および密度を $7.57 \sim 7.70 \text{ Mg/m}^3$  ( $\text{g/cm}^3$ )にすることができる。同時に、 $20^\circ\text{C}$ において、 $302.5 \sim 398 \text{ kJ/m}^3$  ( $38 \sim 50 \text{ MG0e}$ )の $(\text{BH})_{\text{max}}$ 、 $1432.4 \sim 1989.5 \text{ kA/m}$  ( $18 \sim 25 \text{ kOe}$ )の $i\text{Hc}$ および $95 \sim 98\%$ の $(\text{Hk}/i\text{Hc})$ を実現することができる。

【0016】(実施例4) 実施例1～3および比較例1～3の各焼結磁石からそれぞれ厚み1mmの板状試料を切り出した後、ラッピング加工により厚み $100 \mu\text{m}$ に研磨した。続いて、 $\text{Ar}$ イオンミリング等により厚み約 $0.1 \mu\text{m}$ に薄膜化した。次に、(株)日立製作所製の透過型電子顕微鏡 $\text{FETEM}$ (商品名: HF-2100)に前記各薄膜試料を順次セットした後、加速電圧 $200 \text{ kV}$ 、フィラメント電流 $50 \mu\text{A}$ 、分解能 $19 \text{ nm}$ の条件で各薄膜試料の断面組織を観察し、断面写真を撮影した。また、観察した対象視野の組成の同定は $\text{EDX}$ 分析装置(NORAN社製、商品名: VANTAGE)を用い、ビーム径 $0.7 \text{ nm}$ の条件で行った。図1は実施例1の焼結磁石の代表的な主相結晶粒部分を示す断面組織を前記透過型電子顕微鏡により撮影した写真である。図2は図1に対応する模式図である。電子回折結果等から1、21は芯部の主相結晶粒であり、5、25

はそれぞれ平均結晶粒径が $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にある複数の主相結晶粒からなる表層部であり、13は希土類リッチ相であることがわかった。希土類リッチ相13(点B等)を介して主相結晶粒部分10、30が存在する。表層部5の点C、点Dおよび点Eと、芯部1の点Aおよび芯部21の点Fで電子回折を行い、各測定位置間の $c$ 軸方位差を測定した。結果を表3に示す。表3において、 $A-C$ とは点Aと点Cとの $c$ 軸方位差を意味する。表3より、芯部1(点A)の $c$ 軸方位と表層部5の点C、点Dおよび点Eの各主相結晶粒の $c$ 軸方位とのなす角度は $5 \sim 76^\circ$ であった。この結果から、表層部2を構成する主相結晶粒はランダムな $c$ 軸方位を有することがわかる。また希土類リッチ相13を介して存在する芯部1と芯部21との $c$ 軸方位差は $1^\circ$ 以内であった。このことは、磁場中圧縮成形時の個々の微粉粒子毎で最も大粒径の芯部の主相結晶粒が印加磁場方向に配向した効果を示すものと判断される。

【0017】

【表3】

	$c$ 軸方位差 (度)
A - C	5
A - D	32
A - E	76
A - F	1

【0018】 実施例1の焼結磁石の断面組織には図1、2以外のマイクロ組織が観察された。図3に、実施例1の焼結磁石のマイクロ組織の特徴を模式的に示す。図3では、希土類リッチ相77を介して主相結晶粒部分60、70および80が存在する。主相結晶粒部分60は図1、2と同様のマイクロ組織である。61は芯部の主相結晶粒、65aは芯部61を覆う複数の微細な主相結晶粒からなる表層部である。主相結晶粒部分70は芯部の主相結晶粒71と、芯部71の表層部に点在する微細な主相結晶粒72とからなる。主相結晶粒部分80は1個の主相結晶粒85のみからなる。また、実施例1の焼結磁石では、主相結晶粒部分を1個とカウントしたとき、観察した100個の主相結晶粒部分あたり、図3の65型の主相結晶粒部分が6個、図3の70型の主相結晶粒部分が11個、主相結晶粒部分80型が83個観察された。次に、前記と同様にして実施例2、3および比較例1～3の焼結磁石の断面組織をそれぞれ撮影し、評価した。それぞれの断面写真において、各主相結晶粒部分を1個とカウントしたとき、観察した100個の主相結晶粒部分あたり、芯部および表層部の複数の主相結晶粒からなる主相結晶粒部分の個数比率を測定した。結果を表4に示す。表4より、実施例1～3の焼結磁石では、芯部および表層部の複数の主相結晶粒からなる主相結晶粒部分の個数比率が50%未満であることがわかる。

【0019】

【表4】



	(芯部+表層部)/(主相結晶粒部分) の個数比率(%)
実施例1	24
実施例2	17
実施例3	7
比較例1	55
比較例2	58
比較例3	51

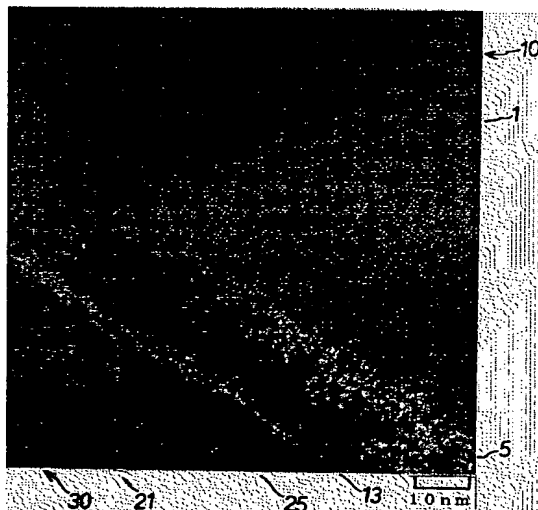
【0020】上記実施例ではボイスコイルモータを記載したが、本発明はこれに限定されず、有用なスピンドルモータあるいはリニアモータを構成することができる。

【0021】本発明はR/D粉末のみを用いて製造したR-T-B系焼結磁石に限定されず、R/D粉末と溶製合金粉末とを所定比率で配合してなるR-T-B系焼結磁石を包含する。この場合、原料原価を低減するために、(R/D粉末):(溶製合金粉末)は、10~100重量部:90~0重量部が好ましく、30~100重量部:70~0重量部がより好ましく、50~100重量部:50~0重量部が特に好ましい。

【0022】上記実施例では還元剤に金属Caを用いたが、Caの水素化物、金属Mg、Mgの水素化物またはそれらの混合物を用いた場合でも、Mg含有量または(Ca+Mg)含有量を0.02重量%未満(0を含まず)にできるとともに、上記特定量範囲の酸素量、炭素量およびマイクロ組織を有する焼結磁石を提供することができる。

【0023】上記実施例ではラジアル異方性を有するリング磁石を記載したが、本発明はこれに限定されない。磁極数が4~32極の表面多極異方性を有するR-T-B

【図1】



系焼結リング磁石または径2極異方性を有するR-T-B系焼結リング磁石を作製した場合、従来の還元/拡散法によるR-T-B系焼結磁石用合金粉末を用いた場合に比べて顕著に高い磁気特性を実現可能である。

#### 【0024】

【発明の効果】上記記述の通り、本発明によれば、還元拡散法によるR-T-B系焼結磁石用合金粉末を用いて製造された安価でかつ高性能のR-T-B系焼結磁石、リング磁石およびボイスコイルモータを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の焼結磁石の代表的な断面組織を透過型電子顕微鏡により撮影した写真である。

【図2】図1を説明する模式図である。

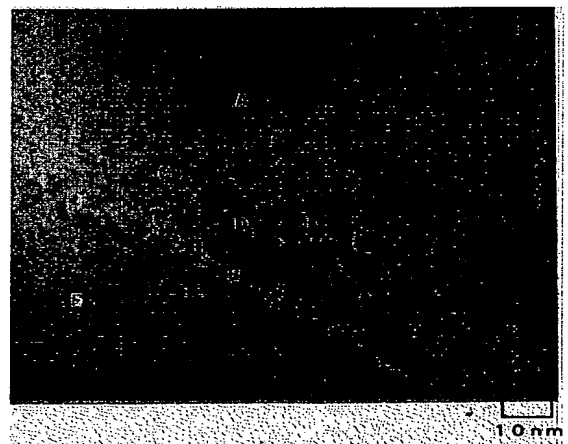
【図3】本発明の焼結磁石のマイクロ組織を説明する模式図である。

【図4】本発明のボイスコイルモータの要部断面図(a)、(a)のA-A線矢視断面図(b)である。

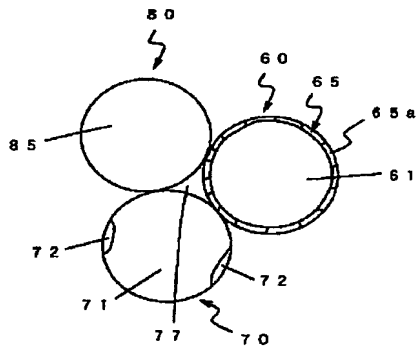
#### 【符号の説明】

1, 21, 61, 71, 85 芯部、5, 25, 65, 72 表層部、10, 30, 60, 70, 80 主相結晶粒部分、13, 77 希土類リッチ相、20 磁極境界、22 扁平状磁石、23 強磁性体製の上ヨーク、24 強磁性体製の支柱、25 強磁性体製の下ヨーク、40 磁気空隙、26 可動コイル、27 アーム、30 軸、31 可動コイルの中心と軸の中心とを結ぶ直線、32 軸の中心と磁極境界に沿う直線とを結んだ直線、50 ボイスコイルモータ、65a 主相微結晶粒。

【図2】



【図3】



【図4】

